

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08027449 A**(43) Date of publication of application: **30.01.96**

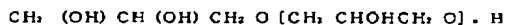
(51) Int. Cl.

**C09J123/08  
B32B 7/12**(21) Application number: **06162373**(22) Date of filing: **14.07.94**(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**(72) Inventor: **NAGAOKA KOJI  
MIKAWA YASUHIRO  
TAKOSHI HIROTAKA****(54) HEAT-RESISTANT HEAT-SENSITIVE ADHESIVE  
AND MULTILAYER LAMINATE USING THE SAME  
ADHESIVE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a heat-resistant heat-sensitive adhesive containing a specific copolymer, a specific polyhydric alcohol compound and a specific reaction promotor in a specific ratio, excellent in thermal creep-resistance characteristics and aesthetic property and suitable for multilayer laminates, etc., for interior materials.

**CONSTITUTION:** This heat-resistant heat-sensitive adhesive comprises (A) an ethylenic copolymer composed of 0.1-5wt.% of ethylene and a radically polymerizable acid anhydride and 10-50wt.% of a radically polymerizable comonomer other than these compounds, (B) a polyhydric alcohol compound such as a polyoxyalkylene compound having a structure obtained by adding ethylene oxide, etc., to a polyhydric alcohol compound of formula I [ $R^1$  is H, a 1-12C alkyl, etc.; (a) is 0-2; (b) is 2-4; (a+b) is 4] or formula II [(m) is 0-10] and (C) a reaction accelerator such as an organic carboxylic acid metal salt. The molar ratio of a unit of hydroxyl group in the component B to an unit derived from a radically polymerizable acid anhydride in the component A is 0.01-10 and the amount of the component C is 0.001-20 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A.



II

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27449

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 30 日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 9 J 123/08

B 3 2 B 7/12

識別記号

J C B

庁内整理番号

9349-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-162373

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 7 月 14 日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号

(72) 発明者 長岡 孝司

大分県大分市大字中の洲 2 番地 昭和電工  
株式会社大分研究所内

(72) 発明者 三河 泰広

大分県大分市大字中の洲 2 番地 昭和電工  
株式会社大分研究所内

(72) 発明者 田越 宏孝

大分県大分市大字中の洲 2 番地 昭和電工  
株式会社大分研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 耐熱性感熱接着剤及び該接着剤を用いる多層積層体

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 低温接着性に優れ、且つ広範な基材に対して優れた接着性及び高い耐熱クリープ特性を示す、耐熱性感熱接着剤。

【構成】 (1) エチレンとラジカル重合性酸無水物及びこれ以外のラジカル重合性モノマーからなる多元共重合体であり、共重合体中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位の割合が 0.1 重量%以上で 5 重量%以下、他のラジカル重合性モノマーに由来する単位の割合が 10~50 重量%であるエチレン系共重合体、

(2) 分子内に水酸基を少なくとも二つ有する多価アルコール化合物及び (3) 反応促進剤からなり成分 (1) 中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位に対し、成分 (2) である多価アルコール化合物中の水酸基の単位のモル比が 0.01~1.0 の範囲であり、かつ成分

(3) である反応促進剤が成分 (1) であるエチレン系共重合体 100 重量部にたいして 0.001~20 重量部の範囲である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) エチレンとラジカル重合性酸無水物及びこれ以外のラジカル重合性モノマーからなる多元共重合体であり、共重合体中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位の割合が 0.1 重量%以上で 5 重量%以下、他のラジカル重合性モノマーに由来する単位の割合が 10 重量%以上で 50 重量%以下であるエチレン系共重合体、(2) 分子内に水酸基を少なくとも二つ有する多価アルコール化合物及び、(3) 反応促進剤からなり、成分 (1) 中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位に対し、成分 (2) である多価アルコール化合物中の水酸基の単位のモル比が 0.01~10 の範囲であ \*



【式中、m は 0~10 の整数である。】で示される多価アルコール化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させた構造を有するポリオキシアルキレン化合物、及び下記一般式 (III)



【式中、R<sup>2</sup> は炭素数 2~25 個の鎖状アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基またはアルケニル基を示す。】で示される有機カルボン酸化合物と、前記一般式 (II) で示されるポリグリセリンとを脱水縮合して得られる、分子内に 2 個以上の水酸基を有するポリグリセリンエステルのうち 1 種以上である請求項 1 記載の耐熱性感熱接着剤。

【請求項 3】 成分 (3) の反応促進剤がカルボキシル基を含む重合体の金属塩または、有機カルボン酸の金属塩である請求項 1 または 2 記載の耐熱性感熱接着剤。

【請求項 4】 請求項 1~3 のいずれかに記載の組成物 100 重量部に対して、ポリオレフィン系樹脂 (4) を 5~80 重量部を含む耐熱性感熱接着剤。

【請求項 5】 基材層及び接着層を有し、接着層が請求項 1~4 のいずれかに記載の耐熱性感熱接着剤からなる多層積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

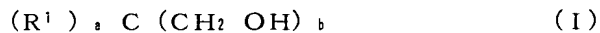
【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性感熱接着剤及び該接着剤を用いた多層積層体に関する。詳しくは、日常利用される広範な種類の基材に対して強固な接着力を有し且つ耐熱性に優れ、特に、低温熱接着性と高温耐熱クリープ性の双方を同時に要求される自動車、車両、船舶、住居等の内装材料用多層積層体の接着層に使用される接着剤として好適な、特定の樹脂組成物からなる感熱接着剤及び該接着剤を用いてなる多層積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、各種の多層積層体の接着層に、ホットメルト型接着剤が使用されている。ホットメルト型接着剤は溶剤型の接着剤と異なり、接着時に塗装、乾燥、エージング等の作業が不要で作業工程が簡単

なり、かつ成分 (3) である反応促進剤が成分 (1) であるエチレン系共重合体 100 重量部にたいして 0.001~20 重量部の範囲である、耐熱性感熱接着剤。

【請求項 2】 成分 (2) である多価アルコール化合物が、下記一般式 (I)



【式中、R<sup>1</sup> は水素、炭素原子数 1~12 個の鎖状あるいは環状アルキル基又はアラルキル基を表し、a は 0~2 の整数を表し、b は 2~4 の整数を表し、かつ a+b=4 を満足するように選択される。】または下記一般式 (II)

なこと、また、有機溶剤の使用に伴う労働衛生上の悪影響や火災の危険性等の問題を生じないことから広範に使用されている。

【0003】その反面ホットメルト型接着剤は、一般に溶剤型接着剤に比べて接着強度が不十分であり、特に耐熱クリープ性に劣る場合が多く、用途によっては接着性が充分でないという問題が指摘されていた。例えば、自動車、車両、船舶、住居、その他の建築物等の内装材料として、室内の居住性や美観を高めるための表皮材と、機能性を保持し高めるための基板材を積層した多層積層体が使用されているが、この多層積層体の接着層として従来使用されているエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体または低融点の共重合ナイロン等のホットメルト型接着剤は、炎天下の車内温度のような高温 (80℃前後) に長時間置かれると、タレや剥がれを生じ易いという欠点を有する。また、接着に際して加熱温度を 120℃以上の比較的高温とすれば接着強度を高めることができるが、この場合には表皮材の損傷を招きやすいという欠点を有する。

【0004】また、ホットメルト型接着剤は、基材 (表皮材及び基板材を含む) の種類によっては充分な接着性が得られないという問題もあった。例えば、基材の表面にウレタン塗料が塗布されている場合や、基材が発泡ウレタン系の場合または基材が射出成形されたポリプロピレンであって表面が平滑な場合等では、充分な接着強度が得られず、基材層の剥離を生じやすい。このような場合には、あらかじめ基材の表面にアンカーコート剤を塗布する等特殊な処理を施すか、またはホットメルト型接着剤に代えて溶剤型接着剤を使用する等の処置が必要となるが、前者は作業工程が複雑になり製造コストの上昇を招くという欠点を有し、後者は有機溶剤を使用することによる環境、衛生上の問題を有する。

【0005】また、従来多層積層体を得るための積層接着方法としては熱プレスや熱ロールを用いる方法の他、真空圧着による方法も用いられている。熱プレスや熱ロ

ールによる方法では、充分な圧力を得ることができると  
ため従来の感熱型接着剤の使用も可能であったが、真空圧  
着方法では最大でも760mmHg/cm<sup>2</sup>の圧力しか  
得られないために、従来のエチレン-酢酸ビニル共重合  
体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹸化物、エチ  
レン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体や共重合ナイ  
ロン等の感熱型接着剤では極めて弱い接着強度しか得  
られず、溶剤系の接着剤を用いるほかなかった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しよう  
とする課題は、広範な用途の積層体の接着層として使用で  
き、特に自動車等の内装材料の接着層として使用した場  
合に、表皮材及び基板材に対して良好な低温接着性と耐  
熱クリープ性を同時に満足する接着剤を提供すること  
である。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題  
を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のエチレン系  
多元共重合体と、分子内に水酸基を少なくとも二つ以上  
有する多価アルコール化合物及び反応促進剤からなる接  
着性樹脂組成物が、広範な基材に対して高い接着力およ  
び耐熱クリープ性を有することを見出した。本発明はか  
かる知見に基づいて完成したものである。

【0008】すなわち、本発明は(1)エチレンとラジ  
カル重合性酸無水物及びこれ以外のラジカル重合性コモ  
ノマーからなる多元共重合体であり、共重合体中のラジ  
カル重合性酸無水物に由来する単位の割合が0.1重量  
%以上で5重量%以下、他のラジカル重合性モノマー  
に由来する単位の割合が10~50重量%であるエチレ  
ン系共重合体、(2)分子内に水酸基を少なくとも二つ  
有する多価アルコール化合物及び(3)反応促進剤から  
なり、成分(1)中のラジカル重合性酸無水物に由来す  
る単位に対し、成分(2)である多価アルコール化合物  
中の水酸基の単位のモル比が0.01~1.0の範囲であ  
り、かつ成分(3)である反応促進剤が成分(1)であ  
るエチレン系共重合体100重量部にたいして0.00  
1~2.0重量部の範囲である、耐熱性感熱接着剤及び該  
接着剤を用いる多層積層体を提供するものである。

【0009】本発明に関わる成分(1)であるエチレ  
ン系共重合体は、エチレン、ラジカル重合性酸無水物及び  
該ラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性コモ  
ノマーからなる多元共重合体である。ここで、ラジカル重  
合性酸無水物とは、分子中にラジカル重合可能な不飽和  
結合と酸無水物基を各々1個以上有し、重合によって酸  
無水物基を分子中に導入できるような化合物を意味す  
る。酸無水物基は環状のものが好ましい。このような化  
合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン  
酸、無水シトラコン酸、無水エンディック酸、ドデセ  
ニル無水コハク酸、1-ブテン-3,4-ジカルボン酸無  
水物、炭素数が多くとも18である末端に二重結合を有

するアルカジエニル無水コハク酸等が挙げられる。これ  
らは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いて  
も差し支えない。これらのなかでは、無水マレイン酸、  
無水イタコン酸が特に好ましい。

【0010】成分(1)であるエチレン系共重合体中の  
ラジカル重合性酸無水物に由来する単位の割合は、0.  
1~5重量%の範囲であることが必要であり、好ましく  
は0.5~4.5重量%の範囲であり、特に好ましいの  
は1.0~3.5重量%の範囲である。ラジカル重合性  
酸無水物の割合が0.1重量%未満では、接着性能が不  
足して良好な接着強度が得られない上に、充分な架橋密  
度が得られないために充分な耐熱クリープ性が得られ  
ない。また、5重量%を超えると、接着強度の向上効果は  
もはや殆ど無く、更には、コストの上昇によって商業  
的に製造することが困難となるため好ましくない。

【0011】成分(1)であるエチレン系共重合体を構  
成する、ラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性  
モノマーとしては、様々な化合物があり、例えば、エ  
チレン系不飽和エステル化合物、エチレン系不飽和アミ  
ド化合物、エチレン系不飽和酸化合物、エチレン系不飽  
和エーテル化合物、エチレン系不飽和炭化水素化合物、  
その他の化合物等をあげられる。これらを具体的に記す  
と、エチレン系不飽和エステル化合物としては、例え  
ば、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)  
アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メ  
タ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、  
(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウ  
リル、(メタ)アクリル酸ベンジル、フマル酸メチル、  
フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、  
フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチ  
ル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸  
ジブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレ  
イン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチ  
ル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレ  
イン酸ジブチル等が挙げられる。エチレン系不飽和アミ  
ド化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、  
N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メ  
タ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルア  
ミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシ  
ル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アク  
リルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミ  
ド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げ  
られる。エチレン系不飽和酸化合物としては、例えば  
(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げら  
れる。エチレン系不飽和エーテル化合物としては、例え  
ば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プ  
ロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクタ  
デシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等が挙  
げられる。エチレン系不飽和炭化水素化合物としては、  
例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ノルボルネ

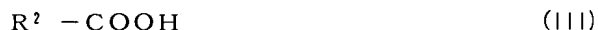
ン、ブタジエン等が挙げられる。その他の化合物としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、アクロレイン、クロトンアルデヒド、トリメトキシビニルシラン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。これらの中では、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルが、特に好ましい化合物として挙げられる。そして、これらのモノマーは、単独で、あるいは2種類以上を併用しても差し支えない。

【0012】成分(1)であるエチレン系共重合体中のラジカル重合性モノマーに由来する単位の割合は、10～50重量%の範囲であり、好ましくは10～40重量%の範囲、更に好ましくは12～35重量%の範囲である。ここで、ラジカル重合性モノマーの割合が10重量%未満では、エチレン系共重合体の結晶融点が十分に低くならず、低温接着性を十分に発揮することができない。また、50重量%を超えると、樹脂の取扱いが困難になるとともに、製品の耐熱性が低下する。上記の成分(1)であるエチレン系共重合体の製造方法としてはラジカル重合、溶液重合等種々の方法を用いることが可能であるが、一般的には通常の高圧法低密度ポリエチレンの製造設備及びその技術を利用して製造される。成分(1)であるエチレン系共重合体は、比較的に低温で融解し、各種基材との物理化学的相互作用、反応性に富んでいるために、本発明の樹脂組成物が、低温成形の際においても高い接着力を発揮するのに大きな役割を果たす。

【0013】本発明に関わる成分(2)の分子内に水酸基を少なくとも2つ以上有する多価アルコール化合物とは、2つ以上の水酸基を有する化合物をいい、いわゆる架橋剤としての作用を有するものである。そのような多価アルコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオール、1,8オクタンジオール、1,10デカンジオール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのアルコール化合物；ジエチレングリコール、トリ\*



〔式中、mは0～10の整数である。〕で示される多価アルコール化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させた構造を有するポリオキシアルキレン化合物、及び下記一般式(III)

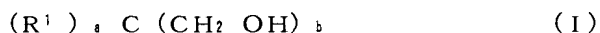


〔式中、R<sup>2</sup>は炭素数2～25個の鎖状アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基またはアルケニル基を示す。〕で示される有機カルボン酸化合物と、前記一般式(II)で示されるポリグリセリンとを脱水縮合して得られる、分子内に2個以上の水酸基を有するポリグリセリンエステルのうち1種以上である。

【0015】上記のポリオキシアルキレン化合物は、一

\*エチレングリコール、テトラエチレングリコール等のポリエチレングリコール；ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリンなどのポリグリセリン；アルビトール、ソルビトール、キシロース、アラビノース、グルコース、ガラクトース、ソルボース、フルクトース、パラチノース、マルトリオース、マレジットース、ソルビタン等の糖類；これらの糖類の脱水縮合物；上記の各種化合物にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレン化合物；上記の各種化合物をカルボン酸で部分的にエステル化した化合物；上記のポリオキシアルケニレン化合物を更にカルボン酸で部分的にエステル化した化合物；上記の部分的にエステル化した化合物に更にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレン化合物；エチレン-酢酸ビニル共重合体の酸化物、ポリビニルアルコール、水酸基を2以上有するポリオレフィン系オリゴマー、エチレン-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体などの水酸基を2以上有する重合体などを挙げることができる。多価アルコール化合物の融点は300℃以下であることが好ましい。また、これらの多価アルコール化合物は2種類以上同時に併用しても差し支えない。

【0014】成分(2)である多価アルコール化合物として特に好ましいのは、以下に示す多価アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の化合物である。これらの化合物は、いわゆる架橋剤としての作用を有することに加えて、本発明に関わる接着性樹脂組成物に熱安定性を与え、比較的高温で成形する場合において、成形体にゲル、ブツなどが発生するのを防止する作用を有する。先ず、下記一般式(I)



〔式中、R<sup>1</sup>は水素、炭素原子数1～12個の鎖状あるいは環状アルキル基又はアラルキル基を表し、aは0～2の整数を表し、bは2～4の整数を表し、かつa+b=4を満足するように選択される。〕または下記一般式(II)

一般式(I)で示されるポリメチロール、又は(II)で示されるポリグリセリンに、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドを常法で付加反応させることによって容易に得られる。ここで、一般式(I)で示されるポリメチロールとしては、例えば、1,3-ジヒドロキシプロパン；2,2-ジメチルー1,3-ジヒドロキシプロパン；トリメチロールエタン；1,1,1-トリメチロールプロパン；1,1,1-トリメチロールヘキサン；1,1,1-トリメチロールドデカン；2-シクロヘキシル-2-メチロール-1,3-ジヒドロキシプロパン；2-(p-メチルフェニル)-2-メチロール-1,3-ジヒドロキシプロパン；ペンタエリスリトール

などが挙げられる。また、一般式 (II) で示されるポリグリセリンとしては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ヘキサグリセリン、オクタグリセリン、デカグリセリンなどが挙げられる。これらの化合物にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加させて得られるポリオキシアルキレン化合物は、通常単一の化合物として得ることは極めて困難であり、一般に複数の異なる構造の化合物の混合物として得られるが、本発明の目的には全く問題なく用いることができる。さらに、一般式

(I) 及び/又は (II) で示される多価アルコール化合物を 2 種類以上用いて同時にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレン化合物を用いても差し支えない。

【0016】一般式 (I) 又は (II) で示される化合物へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加量は、用いる上記の化合物に含まれる水酸基の数に左右されるため、一概には規定することはできないが、少なくとも上記の化合物 1 モルに対してエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを 2 モル以上付加させることが好ましい。付加量の上限は、特にないが、一般的に付加量が一般式 (I) 又は (II) で示される多価アルコール 1 モルに対して 50 モルを超えると、得られたポリオキシアルキレン化合物の分子量が大きくなりすぎ、組成物を調整する際の混合性が低下したり、成形後のブリードなどの問題が生ずるために好ましくない。

【0017】ポリグリセリンエステルは、一般式 (III) で示される有機カルボン酸又はその等価体 (例えば、アルカリ金属塩、酸ハロゲン化物など) と一般式 (II) で示されるポリグリセリンとを一般に知られている方法で、脱水縮合する事によって容易に製造する事ができる。ここで一般式 (III) の有機カルボン酸としては例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサ酸、カプリル酸、カプリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸などが挙げられる。使用されるポリグリセリンエステル化合物は、分子内に 2 個以上の水酸基を有することが必要である。従って、一般式 (II) のポリグリセリンをエステル化する際の有機カルボン酸の使用量は、ポリグリセリンに含まれる水酸基の個数を考慮して決定する必要がある。

【0018】ポリグリセリンエステル化合物としては、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノヘキサノエート、グリセリンモノフェネチルエステル、グリセリンモノプロピオネート、ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンジステアレート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンモノヘキサノエート、ジグリセリンジオクタノエート、テトラグリセリンモノステアレート、テトラグリセリントリスステアレート、テトラグリセリントラ

テアレート、テトラグリセリントリヘキサノエート、テトラグリセリンモノフェネチルエステル、ヘキサグリセリンモノステアレート、ヘキサグリセリンジステアレート、ヘキサグリセリンペンタステアレート、ヘキサグリセリントリオレエート、ヘキサグリセリンモノラウレート、ヘキサグリセリンペンタラウレート、デカグリセリンモノステアレート、デカグリセリンオクタステアレート、デカグリセリンペンタオレエート、デカグリセリンジラウレート、ペンタデカグリセリンジステアレート、ペンタデカグリセリンドカオレエート、オクタデカグリセリントラステアレート等が挙げられる。これらのポリグリセリンエステルは二種類以上併用する事もできる。

【0019】成分 (2) である多価アルコール化合物の使用量は、成分 (1) のエチレン系共重合体中に含まれるラジカル重合性酸無水物に由来する単位に対して、多価アルコール化合物に含まれる水酸基の単位のモル比が 0.01~1.0 の範囲であることが必要であり、0.05~5 の範囲であることが好ましい。このモル比が 0.01 未満であると、組成物に架橋構造を効果的な量で導入するには不十分となる。一方、モル比が 1.0 を超えると、架橋構造を効果的に導入する点において無意味であるだけでなく、コスト的に高くなるために好ましくない。

【0020】本発明に関する成分 (3) である反応促進剤とは、エチレン系共重合体中に含まれるラジカル重合性カルボン酸無水物に由来する単位に含まれるカルボニル基を活性化し、水酸基と酸無水物との反応を促進させる化合物である。このような反応促進剤としては様々なものがあるが、その一例を挙げれば、有機カルボン酸の金属塩がある。有機カルボン酸の金属塩としては、炭素数 1~30 の脂肪酸の金属塩、例えば、酢酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、オクテン酸、エルカ酸、エライジン酸、アジピン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ジグリコール酸などの脂肪酸カルボン酸；安息香酸、クロロ安息香酸、アニス酸、アミノ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、ナフトエ酸、ナフタレンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸などの芳香族カルボン酸などと周期表の I A 族、II A 族、II B 族、III B 族の金属 (例えば Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Al 等) との塩が挙げられる。さらに具体例を示せば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、酪酸カリウム、酪酸カルシウム、酪酸亜鉛、オクタン酸ナトリウム、オクタン酸カルシウム、デカン酸カリウム、デカン酸マグネシウム、デカン酸亜鉛、ラウリン酸リチウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸アルミニウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸

アルミニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸ナトリウム、ベヘン酸ナトリウムなどの脂肪族カルボン酸の金属塩；安息香酸ナトリウム、安息香酸亜鉛、フタル酸ナトリウム、フタル酸アルミニウム、テレフタル酸マグネシウム、ナフタレンジカルボン酸カルシウムなどの芳香族カルボン酸の金属塩が挙げられる。これらのうち、ラウリン酸リチウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸アルミニウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸アルミニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸ナトリウムが好適である。

【0021】有機カルボン酸の金属塩の他の例としては、カルボン酸の金属塩構造を有する重合体がある。このような重合体としては、エチレンとラジカル重合性カルボン酸のIA族、IIA族、IIIB族、IIIB族の金属（例えばLi, Na, K, Mg, Ca, Zn, Al等）塩とを共重合した構造を有するもの、あるいはエチレンとラジカル重合性カルボン酸の金属塩と他のラジカル重合性カルボン酸及び／またはその誘導体とを多元共重合した構造を有するものが挙げられる。

【0022】更に、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂に、該ラジカル重合性不飽和カルボン酸の金属塩（遊離の不飽和カルボン酸をグラフト重合し、その後中和しても良い。）をグラフト重合させた構造を有するもの、ポリオレフィン系重合体にラジカル重合性カルボン酸の金属塩と他のラジカル重合性カルボン酸及び／またはその誘導体を同時に共グラフト重合した構造を有するものが挙げられる。ここで用いられるラジカル重合性カルボン酸及びその誘導体としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノブチル、（メタ）アクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

【0023】本発明に関わる反応促進剤の他の例としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の三級アミン化合物を挙げることができる。また本発明に関わる反応促進剤の他の例としては、例えばテトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブ

ロミド、テトラエチルアンモニウムヨージド、メチルトリー-n-ブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩を挙げることができる。更に、本発明に関わる反応促進剤の別の例としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物や、塩化カルシウム、臭化カルシウム、塩化マグネシウム等の金属ハロゲン化物、或いは硝酸ナトリウム、硝酸カルシウム、磷酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛、塩素酸カリウム、沃素酸ナトリウム等のオキソ酸の金属塩、さらには $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{NaPCl}_6$ 、 $\text{NaFeCl}_4$ 、 $\text{NaSnCl}_4$ 、 $\text{NaSbF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KAsCl}_6$ 等のルイス酸の金属塩や、パラトル塩スルホン酸ナトリウム、パラトル塩スルホン酸カリウム、クロロエタンスルホン酸アルミニウム、エチルメタンスルホン酸カルシウム、エチルエタンスルホン酸亜鉛等の有機スルホン酸の金属塩を挙げることができる。

【0024】以上に例示した反応促進剤のうち、カルボキシル基を含む重合体の金属塩及び有機カルボン酸の金属塩が好適に用いられる。また上記の各種の反応促進剤を必要に応じて2種類以上併用することもできる。本発明に関する反応促進剤の使用量は、エチレン系共重合体100重量部に対して0.001~20重量部の範囲となる必要があり、0.01~15重量部の範囲となるのが好ましい。この量が0.001重量部未満であると、反応が遅くなり過ぎて組成物中に架橋構造を効果的に導入することが困難となり、20重量部を超えると反応速度を向上させる点で無意味であるばかりでなく、経済的にも好ましくない。

【0025】本発明に関わる耐熱性感熱接着剤には、

(1)、(2)及び(3)から成る組成物に、成分(4)としてポリオレフィン系樹脂を加えて使用することができる。ここで言うポリオレフィン系樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリブタジエン等の炭素数2~10の不飽和炭化水素モノマーの単独重合体を挙げることができる。また、これらの単独重合体を構成しているモノマー及びその他のオレフィンの中から選ばれる2種以上のモノマーの共重合体、あるいは、上記の単独重合体を構成しているモノマーまたはその他のオレフィンと酸無水物を有しないその他のラジカル重合性モノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン；スチレン-ブタジエン共重合体；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー；ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等をコモノマーとした直鎖状低密度ポリエチレン；プロピレン-エチレンのブロック共重合体；エチレンと不飽和カルボン酸あるいはその



誘導体との共重合体（例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等）などを挙げるができる。さらに、上記の各樹脂の混合物等を挙げるができる。

【0026】ここで用いられるポリオレフィン系樹脂は、前記（1）、（2）および（3）から成る耐熱性感熱接着剤の希釈用樹脂としての目的他に、接着後において高温（80℃以上）での接着強度を求められる用途においては、先に例示したポリオレフィン系樹脂の中から100℃以上の結晶融点（ここで言う融点とは、DSC、DTA等の機器で測定される融解ピーク温度を意味する）を有するものを選ぶことによってその目的を達成するための補助的役割を果たすことができる。即ち、ポリオレフィン樹脂の添加によって、低温接着性を有すると共に接着後に高温下においてもある程度接着強度を保つことができるという相反する性能をより効率的に発揮させることが可能となる。成分（4）であるポリオレフィン系樹脂の使用量は、成分（1）、（2）及び（3）からなる樹脂組成物の合計100重量部に対して5～80重量部の範囲である。ポリオレフィンの使用量が80重量部を越えると、本来他基材との接着を発揮し得る成分（1）の耐熱性感熱接着剤中に含まれる量が少なくなりすぎ、従って、得られる耐熱性感熱接着剤の接着性が著しく低下するため好ましくない。5重量部より少ない場合は、実質的にポリオレフィン系樹脂を混合する意味がなくなる。

【0027】また本発明に関する耐熱性感熱接着剤には、該接着剤の特徴を損なわない範囲で各種の添加剤、配合剤、充填剤を使用することが可能である。これらを具体的に示せば、酸化防止剤（耐熱安定剤）、紫外線吸収剤（光安定剤）、帯電防止剤、防曇剤、難燃剤、滑剤（スリップ剤、アンチブロッキング剤）、ガラスファイラー等の無機充填剤、有機充填剤、補強剤、着色剤（染料、顔料）、発泡剤、香料等が挙げられる。

【0028】本発明に関わる耐熱性感熱接着剤を製造法するには、成分（1）～（3）及びポリオレフィン系樹脂或いは必要に応じて用いられる添加剤などを種々の手段で混合すればよい。混合方法としては通常知られている種々の樹脂の混合方法を用いることができる。例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラーのような混合機を用いてドライブレンドしてもよく、パンバリーミキサー、スタティックミキサー、加圧ニーダー、押出機及びロールミルのような混合機を用いて熔融混練してもよい。この際、予めドライブレンドし、得られる混合物を熔融混練することによって均一な組成物を得ることができる。また、本発明に関わる耐熱性感熱接着剤を成形する際に各成分をペレットあるいは粉体の状態で混合（ドライブレンド）し、押出機、射出成形機中でフィルム等の製造段階を利用して熔融混合することもできる。

【0029】本発明に関わる耐熱性感熱接着剤を用い

ば比較的低い処理温度で種々の基材を接着させて多層積層体を得ることが可能になる。そのような接着可能な基材としては、例えば、上質紙、クラフト紙、グラシン紙、和紙、段ボール原紙が挙げられる。本発明に関わる多層積層体を構成する基材については特に制限はなく、合成紙、アート紙、コート紙等の各種紙類；木綿、麻、ポリエステル、ナイロン等による各種織布または不織布；木板；鉄、アルミニウム、銅、ブリキ等の各種金属板または箔；ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の各種プラスチックを成形した板、成形品、フィルムまたは発泡体；ガラス繊維、セラミック等の各種無機物等を挙げるができる。また、これらの基材は必要に応じて、表面処理、印刷、コーティング等が施されても差し支えない。

【0030】本発明の多層積層体は、特に、基材として表皮材及び基板材を使用する自動車等の内装材料（例えば、自動車内装用天井材、自動車内装用ドア部材、自動車内装用ダッシュボード部材、自動車内装用コンソールボックス、自動車内装用インスツールパネル部材等）または、車両、船舶、住居等の内装用材料として好適に使用することができる。ここで用いられる表皮材、基板材については特に制限はなく、一般に自動車、車両、船舶、住居等の内装用材料として使用されている種々の材料が使用できる。このような表皮材の具体例としては、ポリエステル不織布、起毛ニット、ファブリック、スウェード調合成皮革、塩化ビニル（塩ビ）レザー、ポリウレタンレザー、ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーあるいはこれらの材料に発泡ウレタン、発泡ポリエチレン、発泡ポリプロピレン等のクッション材を貼合したもの等が挙げられる。一方基板材の具体例としては、レジンフェルト、レジンウッド、ガラス繊維入りフェノール樹脂板、段ボール、ポリプロピレンハニカム、ポリスチレンフォーム、ガラス繊維強化ポリプロピレン板、ABS樹脂板、AS樹脂板あるいはこれらに不織布を貼り合せたもの等が挙げられる。

【0031】本発明に関わる多層積層体を製造するにあたっては、種々の成形方法を採用することが可能である。例えば、基板材を所定の温度に加熱し、真空成形機にセットし、この上にインフレーション成形またはTダイス成形によってフィルム化した耐熱性感熱接着剤を置き、次いで予め所定の温度に加熱した表皮材を重ねて真空圧着する方法；表皮材及び基板材の間に上記フィルムを挟み、熱プレスする方法；表皮材に耐熱性感熱接着剤を押出ラミネート成形によりコーティングした積層材を基板材に熱プレスまたは熱ロールで加熱圧着する方法；本発明に関わる耐熱性感熱接着剤を粉碎して粉末にし、熱プレス上に置いた基板材に振りかけ、その上に表皮材

を熱プレスする方法；さらには、表皮材の接着側に上記のフィルムを予め熱ロールラミネートしてから、熱プレスまたは熱ロールで加熱圧着する方法等が挙げられる。

【0032】本発明の多層積層体を製造する上述のごとき方法において、加熱温度は、使用する表皮材、基板材の種類、成形条件、耐熱性感熱接着剤の組成により異なるので一概に規定できないが、少なくとも耐熱性感熱接着剤の軟化点以上であって、表皮材及び基板材に影響を及ぼさない温度以下で適宜選択される。接着層として機能する本発明に関わる耐熱性感熱接着剤は60～130℃程度の比較的低い結晶融点を有しており、また圧着においては0.1～2.0kg/cm<sup>2</sup>程度の比較的低い圧力において、強力な接着が可能であり、表皮材及び基板材の素材の風合い、感触等を損なうことなく製造できる。

【0033】本発明の多層積層体の各層の厚さは、その素材、用途、要求される物性等により異なり、特に制限はないが、本発明に関わる耐熱性感熱接着剤からなる接着層は10～200μm、好ましくは20～100μmである。ここで10μm未満であると、接着強度が不十分なものとなり好ましくなく、200μmを超えると熱伝導性が低下して接着強度が得られず実用的でない。本発明の多層積層体は、少なくとも上記の二層もしくは三層からなるものであるが、必要に応じて、さらに、本発明に関わる耐熱性感熱接着剤からなる接着層を介して、或いは他の接着剤層を介してあるいは接着剤層を介さずに、他の材料を積層した積層体であってもよい。以下、参考例、実施例、及び比較例によって本発明を具体的に説明する。

#### 【0034】

##### 【実施例】

<参考例1>高圧法低密度ポリエチレン製造プラントの設備を使用し、重合温度190℃、重合圧力1900Kg/cm<sup>2</sup>の条件でエチレン-アクリル酸メチル-無水マレイン酸3元共重合体であるエチレン系共重合体

(A)を製造した。このエチレン系共重合体のMFR(JIS-K7210,表1,条件4)は10、メチルアクリレートに由来する単位の含有量は25重量%、無水マレイン酸に由来する単位の含有量は1.6重量%であった。なおコモノマーの組成は赤外吸収スペクトルにより決定した。

【0035】<参考例2>高圧法低密度ポリエチレン製造プラントの設備を使用し、重合温度190℃、重合圧力1900Kg/cm<sup>2</sup>の条件でエチレン-メタアクリル酸メチル-無水イタコン酸3元共重合体であるエチレン系共重合体(B)を製造した。このエチレン系共重合体のMFR(JIS-K7210,表1,条件4)は20、メタアクリル酸メチルに由来する単位の含有量は20重量%、無水イタコン酸に由来する単位の含有量は3.5重量%であった。なおコモノマーの組成は赤外吸収

スペクトルにより決定した。

【0036】<参考例3>高圧法低密度ポリエチレン製造プラントの設備を使用し、重合温度200℃、重合圧力1900Kg/cm<sup>2</sup>の条件でエチレン-アクリル酸メチル-無水マレイン酸3元共重合体であるエチレン系共重合体(C)を製造した。このエチレン系共重合体のMFR(JIS-K7210,表1,条件4)は8、アクリル酸メチルに由来する単位の含有量は18重量%、無水マレイン酸に由来する単位の含有量は2.5重量%であった。なおコモノマーの組成は赤外吸収スペクトルにより決定した。

【0037】<参考例4>高圧法低密度ポリエチレン製造プラントの設備を使用し、重合温度200℃、重合圧力1800Kg/cm<sup>2</sup>の条件でエチレン-アクリル酸ブチル-無水マレイン酸3元共重合体であるエチレン系共重合体(D)を製造した。このエチレン系共重合体のMFR(JIS-K7210,表1,条件4)は8、アクリル酸ブチルに由来する単位の含有量は16重量%、無水マレイン酸に由来する単位の含有量は1.5重量%であった。なおコモノマーの組成は赤外吸収スペクトルにより決定した。

【0038】<参考例5>高圧法低密度ポリエチレン製造プラントの設備を使用し、重合温度200℃、重合圧力1800Kg/cm<sup>2</sup>の条件でエチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸3元共重合体であるエチレン系共重合体(E)を製造した。このエチレン系共重合体のMFR(JIS-K7210,表1,条件4)は15、酢酸ビニルに由来する単位の含有量は20重量%、無水マレイン酸に由来する単位の含有量は2.5重量%であった。なおコモノマーの組成は赤外吸収スペクトルにより決定した。

#### 【0039】<実施例A>

(実施例A1)参考例1のエチレン系共重合体(A)89.5重量%、多価アルコールとしてトリメチロールプロパン(以下TMPと略す)を0.5重量%、反応促進剤としてエチレン-メタアクリル酸共重合体(メタアクリル酸含有量10重量%)のZn塩(メタアクリル酸に由来する単位の20モル%を中和)10重量%をヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、37mmφ同方向二軸押出機を用い190℃で熔融混練し、耐熱性感熱接着剤のペレットを得た。この配合内容は表1に示した。

【0040】(実施例A2～A11)成分(1)、成分(2)、成分(3)、成分(4)を使用して実施例A1と同様に操作し、耐熱性感熱接着剤のペレットを得た。その配合内容は表1に示した。

【0041】(比較例A1)成分(3)の反応促進剤を配合しなかったこと以外は実施例A1と同様に操作し、接着剤のペレットを得た。その配合内容は表1に示した。

【0042】(比較例A2)成分(2)の多価アルコー

ルを配合しなかったこと以外は実施例 A 1 と同様に操作し、接着剤のペレットを得た。その配合内容は表 1 に示した。

【0043】(比較例 A 3) 成分 (1) としてエチレン-メタクリル酸メチル二元共重合体 (メタクリル酸メチル含有量=20 重量%、MFR=3) を用いたこと以外は、実施例 A 1 と同様に操作し、接着剤のペレットを得た。その配合内容は表 1 に示した。

【0044】(比較例 A 4 及び A 5) 成分 (2)、成分 (3) の配合量を変えたこと以外は実施例 A 1 と同様に操作し、接着剤のペレットを得た。その配合内容は表 1 に示した。

#### 【0045】<実施例 B>

(実施例 B 1) 実施例 A 1 で得られた耐熱性感熱接着剤を、25mmφの押出機を有する T 型ダイスつきフィルム成形機で 70μm の厚みで製膜し 20cm 幅のフィルムを得た。このフィルムを接着層に用い、実際に自動車用内装材料に使用されている基材 (表皮材料及び基板材) を接着して、その接着性を試験した。表皮材はポリエチレンテレフタレート (PET) 系不織布、基板材はレジンフェルト (RF) を用いた。接着は上板 120℃、下板 70℃に設定した熱プレスに、上から表皮材、上記のフィルム、基板材の順番に挟み、実質面圧 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>、10 秒の条件で圧着した。基板材のプレスのサイズは、10cm×20cm とした。接着後、23℃、相対湿度 50% で 24 時間状態調節した後、25mm 幅の試験片に切断し、引張試験機を用いて常温 (23℃) における 180° 剥離試験 (剥離速度 200mm/分) を実施した。原則として剥離時の接着強度 (g/25mm) を測定したが、剥離前に表皮材または基板材が材料破壊した場合には、破壊時の強度を測定した。更に、耐熱クリープ試験として途中まで剥離した試験片に 100g の荷重を釣り下げ、80℃雰囲気中に 24 時間放置した場合の剥離距離 (mm) を測定し、耐熱性の目安とした。なお、接着強度の値は、試験片 5 個の平均値 (最大、最小 2 点カット) である。また耐熱性は試験片 3 個の平均値である。結果を表 2 に示す。

【0046】(実施例 B 2~B 11) 表 2 に示したように、接着層用耐熱性感熱接着剤、表皮材及び基板材の種

類を変えた以外は実施例 B 1 と同様に操作した。結果を表 2 に示す。

【0047】(実施例 B 12) 実施例 B 3 で得られたフィルムを用い、表皮材として 0.2mm の PP 系熱可塑性エラストマーを貼った厚さ 2mm の発泡ポリプロピレン (PP 系 TPO/発泡 PP)、基板材としてガラス繊維強化スチレン-アクリロニトリル共重合体 (ASG) ボードを用い接着性を試験した。接着は、先ず 130℃ で加熱したテフロンコートロールで表皮とフィルムを挟み、5m/分のスピードで熱ロールラミネート処理して、これらを貼り合わせた。次に基板材を 70℃に 5 分間加熱し、表皮は 120℃に加熱し、真空接着法で接着した。結果を表 2 に示す。

【0048】(実施例 B 13~B 18) 表 2 に示したように、接着層用耐熱性感熱接着剤、表皮材及び基板材の種類を変えた以外は実施例 B 12 と同様に操作した。結果を表 2 に示す。

【0049】(比較例 B 1~B 5) 比較例 A 1 或いは A 5 で得られたペレットから、実施例 B 1 と同様の方法でフィルムを製造した。このフィルムを接着層として用い、表 2 に示したように、表皮材及び基板材の種類を変え、実施例 B 1 と同様に操作した。結果を表 2 に示す。

【0050】(比較例 B 6 及び B 7) 比較例 A 1、A 3 で得られたペレットから、実施例 B 1 と同様の方法でフィルムを製造した。このフィルムを接着層として用い、表 2 に示したように、表皮材及び基板材の種類を変え、実施例 B 12 と同様に操作した。結果を表 2 に示す。

【0051】上記試験の結果を見ると、実施例 B 1~B 11 では、基材温度が低くまた面圧も低い条件での熱プレス法においても、本発明による耐熱性感熱接着剤を用いた多層積層体は、優れた接着強度を示すことが判る。また、実施例 B 12~B 18 では、熱プレス法よりも更に接着圧力が低く接着時間も短い真空接着法においても、本発明による耐熱性感熱接着剤を用いた多層積層体は、実用に耐え得る接着強度、耐熱性を得られることが判る。

#### 【0052】

##### 【表 1】

【0053】

【表2】

エチレン系共重合体 (1)				多価アルコール (2)			反応促進剤 (3)		ポリオレフィン系樹脂 (4)	
実施例	モノマー	無水物以外の共重合体		HFR (190°C) 重量%	HFR (190°C) 重量%	HFR (190°C) 重量%	HFR (190°C) 重量%	HFR (190°C) 重量%	HFR (190°C) 重量%	HFR (190°C) 重量%
		種類	重量%							
実施例 A 1	MA	25 MA h	1.6	10	89.5	THP	0.5	0.77 74/77-(b)	10	—
実施例 A 2	MMA	20 MA h	3.5	20	89	E-HEA	10	0.25 st-Na	1	—
実施例 A 3	MA	25 MA h	1.6	10	93.5	TH40P	1.5	0.81 74/77-(a)	5	—
実施例 A 4	MA	18 MA h	2.5	8	99	TH30P	0.5	0.19 st-Na	0.5	—
実施例 A 5	MA	25 MA h	1.6	10	83.5	TH40P	1.5	0.90 74/77-(a)	5	10
実施例 A 6	MA	25 MA h	1.6	10	73.5	TH30P	1.5	1.22 74/77-(a)	5	20
実施例 A 7	MA	25 MA h	1.6	10	77	TH30P	2	1.55 st-Ca	1	20
実施例 A 8	BA	16 MA h	1.6	8	92	PE-50E	3	2.39 74/77-(a)	5	—
実施例 A 9	MA	25 MA h	1.8	10	97.5	RG-40P	2	1.45 st-Na	0.5	—
実施例 A 10	VAc	20 MA h	2.5	15	97.5	RG-SM	1.5	0.58 st-Ca	1	—
実施例 A 11	MA	25 MA h	1.6	30	82	SMS	3	1.56 74/77-(a)	6	10
比較例 A 1	MA	25 MA h	1.6	10	97	TH40P	3	1.55	—	—
比較例 A 2	MA	25 MA h	1.6	10	99	—	—	st-Na	1	—
比較例 A 3	MMA	20	—	3	93.5	TH40P	1.5	74/77-(a)	5	—
比較例 A 4	MA	25 MA h	1.6	10	89	THP	10	15.4 st-Na	1	—
比較例 A 5	MA	25 MA h	1.6	10	89.5	THP	0.5	0.98 74/77-(b)	30	—

MA: アクリル酸メチル  
 MMA: メタクリル酸メチル  
 BA: アクリル酸ブチル  
 VAc: 酢酸ビニル  
 MAh: 無水マレイン酸  
 IAh: 無水イタコン酸  
 THP: トリメチロールプロパン  
 E-HEA: エチレン-アクリル酸ヒドロキシエチル (74/77-含有量8重量%, HFR (190°C)=30g/10分)  
 TH40P: トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド (4.0モル) 付加体  
 TH30P: トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド (3.0モル) 付加体  
 PE-50E: ペンタエリスリトールのエチレンオキシド (5.0モル) 付加体  
 RG-40P: ヘキサグリセリンのプロピレンオキシド (4.0モル) 付加体  
 RG-SM: ヘキサグリセリンのステアリン酸モノエステル  
 SMS: ソルビタンモノステアレート  
 74/77-(a): エチレン-74/77-酸 (19重量%) 共重合体の組成 (74/77-酸の60モル%中和)  
 HFR (JIS-K7210の表1条件4) 3.0g/10分  
 74/77-(b): エチレン-74/77-酸 (10重量%) 共重合体の組成 (74/77-酸の10モル%中和)  
 HFR (JIS-K7210の表1条件4) 4.0g/10分  
 st-Na: ステアリン酸ナトリウム  
 st-Ca: ステアリン酸カルシウム

	接着層に用いた樹脂組成物	表皮材	基材材	常温剥離試験		耐熱クリープ性
				剥離の有無	接着強度 g/25mm	剥離距離 mm
実施例B1	実施例A1	PET系不織布	RF	材料破壊	2700	0
実施例B2	実施例A2	PET系不織布	GFPP	材料破壊	2800	0
実施例B3	実施例A3	塩化ビニル/発泡PP	ACPP	材料破壊	1200	0
実施例B4	実施例A4	PP系TPO/発泡PP	ASG	材料破壊	1100	0
実施例B5	実施例A5	ニット/発泡ウレタン	RW	材料破壊	800	0
実施例B6	実施例A6	PP系TPO/発泡PP	RF	材料破壊	1000	0
実施例B7	実施例A7	PET系不織布	GFPP	材料破壊	2500	0
実施例B8	実施例A8	ニット/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	800	0
実施例B9	実施例A9	ニット/発泡ウレタン	RW	材料破壊	900	0
実施例B10	実施例A10	ニット/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	900	0
実施例B11	実施例A11	ニット/発泡ウレタン	PPハニカム	材料破壊	800	0
実施例B12	実施例A3	PP系TPO/発泡PP	ASG	材料破壊	1000	0
実施例B13	実施例A3	塩化ビニル/発泡PP	RW	材料破壊	1100	0
実施例B14	実施例A5	塩化ビニル/発泡PP	ACPP	材料破壊	1200	0
実施例B15	実施例A6	PP系TPO/発泡PP	RF	材料破壊	1100	0
実施例B16	実施例A7	塩化ビニル/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	800	0
実施例B17	実施例A8	塩化ビニル/発泡PP	RW	材料破壊	1000	0
実施例B18	実施例A9	塩化ビニル/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	1000	0
比較例B1	比較例A1	PP系TPO/発泡PP	RF	材料破壊	1000	>50
比較例B2	比較例A2	PET系不織布	RF	界面剥離	1000	0
比較例B3	比較例A3	PP系TPO/発泡PP	ASG	界面剥離	100	>50
比較例B4	比較例A4	ニット/発泡ウレタン	RW	界面剥離	200	>50
比較例B5	比較例A5	PET系不織布	RF	界面剥離	800	>50
比較例B6	比較例A1	PP系TPO/発泡PP	ASG	材料破壊	1200	>50
比較例B7	比較例A3	塩化ビニル/発泡PP	ACPP	界面剥離	100	>50

PET系不織布：ポリエチレンテレフタレート系の不織布

塩化ビニル/発泡PP：厚さ0.2mmの塩化ビニルレザーを貼った、厚さ2mmの発泡ポリプロピレン

PP系TPO/発泡PP：厚さ0.2mmのポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを貼った厚さ2mmの発泡ポリプロピレン

ニット/発泡ウレタン：起毛ニットを貼った発泡ウレタン

塩化ビニル/発泡ウレタン：厚さ0.2mmの塩化ビニルレザーを貼った、厚さ2mmの発泡ウレタン

RF：レジンフェルト

GFPP：ガラス繊維強化ポリプロピレンボード

ACPP：アンカーコート処理したポリプロピレンボード

ASG：ガラス繊維強化スチレン-アクリロニトリル共重合体ボード

RW：レジンウッド

GFP：ガラスファイバーフェノール

PPハニカム：ポリプロピレンハニカム

#### 【0054】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明による耐熱性感熱接着剤は各種の基材、特に自動車、車両、船舶、住居等の内装材料として使用される表皮材及び基材材を比較的低温度、低圧力下の条件で積層することが可能であり、しかも高い接着強度を示す。従って該耐熱性感熱

接着剤を接着層に用いた多層積層体は、接着加工性、作業性に優れ、低温度で処理できるため表皮材の風合いが損われず、審美性が高いものであるため、自動車、車両、船舶、住居、その他の建築物等の内装材料として好適に使用できる。